



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :C01G 15/00, C01F 7/68, C01G 1/12,
C09K 11/84

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 98/18721

(43) Date de publication internationale:

7 mai 1998 (07.05.98)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01935

(22) Date de dépôt international: 28 octobre 1997 (28.10.97)

(30) Données relatives à la priorité:

96/13352 31 octobre 1996 (31.10.96) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

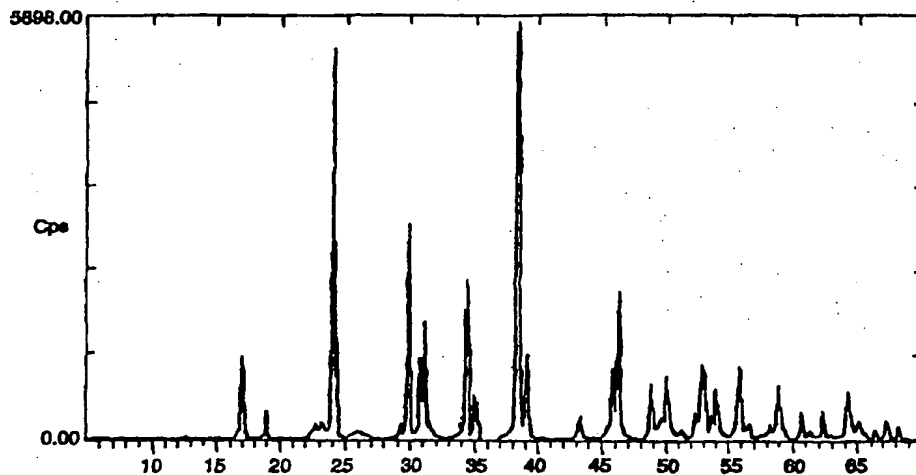
(75) Inventeurs/déposants (US seulement): HUGUENIN, Denis
[FR/FR]; 12, rue Poncelet, F-92600 Asnières-sur-Seine
(FR). MACAUDIERE, Pierre [FR/FR]; 9, rue de l'Eglise,
F-92600 Asnières-sur-Seine (FR).(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25, quai
Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).(81) Etats désignés: CA, CN, JP, KR, MX, US, brevet européen
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si de telles modifications sont
reçues.(54) Title: COMPOUND WITH BASE OF AN ALKALINE-EARTH, SULPHUR AND ALUMINIUM, GALLIUM OR INDIUM,
METHOD OF PREPARING SAME AND USE AS LUMINOPIHORE(54) Titre: COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX, DE SOUFRE ET D'ALUMINIUM, DE GALLIUM OU D'INDIUM,
SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME LUMINOPIHORE

(57) Abstract

The invention concerns a compound with a base of an alkaline-earth, sulphur and aluminium, gallium or indium, method for preparing same and use as luminophore. The compound is of formula AB_2S_4 in which A represents an alkaline-earth, B aluminium, gallium or indium, and it is characterised in that it is in the form of a powder residual content of oxygen not more than 1.5 % and consists of particles of average size not more than $10\mu m$. This compound is obtained by a method consisting in the following steps: forming a solution or a suspension containing salts of elements A and B, drying the solution or suspension by pulverisation; reacting the product obtained from the preceding step with carbon disulphide or with a mixture of hydrogen sulphide and carbon disulphide. The compound can be used as luminophore, in particular in cathodoluminescence.



(57) Abrégé

La présente invention concerne un composé à base d'un alcalino-terreux, de soufre et d'aluminium, de gallium ou d'indium, son procédé de préparation et son utilisation comme luminophore. Le composé de l'invention répond à la formule AB_2S_4 dans laquelle A représente un alcalino-terreux, B l'aluminium, le gallium ou l'indium, et il est caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une poudre de teneur résiduelle en oxygène d'au plus 1,5 % et constituée de particules de taille moyenne d'au plus 10 μm . Ce composé est obtenu par un procédé qui comporte les étapes suivantes: on forme une solution ou une suspension comprenant des sels des éléments A et B, on sèche par atomisation la solution ou la suspension; on fait réagir le produit obtenu à l'étape précédente avec du sulfure de carbone ou avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone. Le composé de l'invention peut être utilisé comme luminophore, notamment en cathodoluminescence.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSE A BASE D'UN ALCALINO-TERREUX, DE SOUFRE ET D'ALUMINIUM, DE
GALLIUM OU D'INDIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION
COMME LUMINOPHORE

5

RHONE-POULENC CHIMIE

La présente invention concerne un composé à base d'un alcalino-terreux, de soufre et d'aluminium, de gallium ou d'indium, son procédé de préparation et son utilisation comme luminophore.

10

Les domaines de la luminescence et de l'électronique connaissent actuellement des développements importants. On peut citer comme exemple de ces développements, la mise au point des systèmes cathodoluminescents pour les nouvelles techniques de visualisation et d'éclairage. Une application concrète est celle du remplacement des écrans de télévision actuels par des écrans plats. Ces nouvelles applications
15 nécessitent des matériaux luminophores présentant des propriétés de plus en plus améliorées. Ainsi, outre leur propriété de luminescence, on demande à ces matériaux des caractéristiques spécifiques de morphologie ou de granulométrie afin de faciliter notamment leur mise en oeuvre dans les applications recherchées.

20

Plus précisément, il est demandé d'avoir des luminophores de taille micronique et, éventuellement, ayant une répartition granulométrique resserrée.

25

Comme luminophores, on connaît les thiogallates d'alcalino-terreux. Ces produits sont préparés à partir d'un mélange de sels ou d'oxydes des différents constituants par chauffage à haute température en présence d'un agent fondant (flux). Ce mode de préparation conduit à des produits de taille élevée avec une répartition granulométrique
souvent très étendue.

L'objet de l'invention est de procurer des produits de ce type de faible taille de particules.

30

Dans ce but, le composé de l'invention, un premier mode de réalisation, répond à la formule AB_2S_4 (1) dans laquelle A représente un ou plusieurs alcalino-terreux, B au moins un élément pris dans le groupe comprenant l'aluminium, le gallium ou l'indium, et il est caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une poudre de teneur résiduelle en oxygène d'au plus 1,5%, plus particulièrement d'au plus 1%.

35

Selon un second mode de réalisation, le composé de l'invention répond à la formule (1) et il est caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une poudre constituée de particules entières ou non broyées, de taille moyenne d'au plus 10µm.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un tel composé qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on forme une solution ou une suspension comprenant des sels des éléments A et B et éventuellement du dopant;
- on sèche par atomisation la solution ou la suspension;
- on fait réagir le produit obtenu à l'étape précédente avec du sulfure de carbone ou avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation comme luminophore, notamment en cathodoluminescence, d'un composé tel que décrit plus haut.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est un spectre RX d'un composé selon l'invention.

Comme indiqué plus haut, le composé de l'invention se présente sous forme d'une poudre et il répond à la formule (1) AB_2S_4 . Dans cette formule, A est un alcalino-terreux (groupe IIa de la classification périodique). La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence, ici et pour l'ensemble de la description, est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

A peut être tout particulièrement le strontium. A peut être aussi le magnésium, le calcium ou le baryum.

B peut être l'aluminium, le gallium ou l'indium. B peut être plus particulièrement le gallium. Selon un mode de réalisation particulier, le composé de l'invention est un thiogallate de strontium.

L'invention concerne aussi les composés dans lesquels A représente plusieurs alcalino-terreux. De même, B peut représenter une combinaison d'au moins deux des éléments aluminium, gallium ou indium.

Le composé de l'invention peut comprendre un ou plusieurs dopants. On entend ici par dopant tout élément pouvant conférer au composé de formule (1) des propriétés de luminescence dans une application donnée du composé comme luminophore. Sans vouloir être limité par une théorie, on peut penser que le dopant vient en substitution de l'alcalino-terreux. La quantité de dopant est habituellement d'au plus 10% atomique par rapport à l'élément alcalino-terreux. Plus particulièrement, ce dopant peut être choisi parmi le manganèse divalent, les terres rares divalentes et le groupe comprenant les terres rares trivalentes en combinaison avec un alcalin. Dans le cas des terres rares trivalentes, la présence d'un alcalin est nécessaire pour compenser l'excès de charge dû à la terre rare. L'alcalin peut être plus particulièrement le sodium.

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Le dopant peut être plus particulièrement l'euporium II, l'ytterbium II ou le cérium III en combinaison avec un alcalin.

5 Selon un premier mode de réalisation, le composé de l'invention est caractérisé par sa faible teneur résiduelle en oxygène. Cette teneur est en effet plus faible que celle des composés de l'art antérieur. Ce faible taux d'oxygène résiduel pourrait être une des raisons des propriétés intéressantes en luminescence du produit de l'invention. Comme indiquée plus haut, cette teneur résiduelle est d'au plus 1,5%, plus particulièrement d'au plus 1%. Elle est exprimée en poids d'oxygène par rapport au poids total du composé.

10 Selon un second mode de réalisation de l'invention, le composé de l'invention est caractérisé par sa morphologie. Selon ce mode, le composé est constitué de particules de taille moyenne d'au plus 10µm. Pour l'ensemble de la description les caractéristiques de taille et de granulométrie sont mesurées par la technique de diffraction laser en utilisant un granulomètre du type CILAS HR 850 (répartition en volume).

15 Cette taille moyenne peut être plus particulièrement d'au plus 5µm et encore plus particulièrement d'au plus 4µm.

20 Les particules dont la taille vient d'être donnée ci-dessus sont des particules non broyées ou entières. Les photos en microscopie électronique à balayage permettent de montrer que ces particules n'ont pas l'aspect rompu ou brisé que présentent des particules qui ont subi un broyage. De même ces photos montrent que ces particules ne présentent pas, adhérant à leur surface, des particules de taille nettement plus fine, comme cela peut être le cas à l'issue d'un broyage où des particules fines créées par le broyage peuvent venir s'agréger à des particules plus grosses. On notera cependant que la poudre constituant le produit de l'invention peut avoir été simplement désagglomérée.

25 Les composés selon le premier mode de réalisation peuvent bien entendu présenter les caractéristiques granulométriques qui viennent d'être données plus haut en combinaison avec la caractéristique de teneur résiduelle en oxygène. De même, ceux du deuxième mode peuvent aussi présenter, en combinaison avec les caractéristiques de granulométrie, la teneur en oxygène des composés du premier mode de réalisation.

30 L'ensemble des caractéristiques additionnelles qui vont maintenant être données s'applique aux deux modes de réalisation.

35 Selon une variante préférée de l'invention, le composé présente une répartition granulométrique resserrée. Ainsi, l'indice de dispersion σ/m est d'au plus 0,7. Il peut être plus particulièrement d'au plus 0,6.

On entend par indice de dispersion le rapport :

$$\sigma/m = (d_{84} - d_{16}) / 2d_{50}$$

dans lequel :

- d_{84} est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à d_{84} ;
- d_{16} est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à d_{16} ;
- d_{50} est le diamètre moyen des particules.

5

Les composés de l'invention peuvent être constitués de particules de forme sensiblement sphérique et dont le diamètre correspond aux tailles moyennes qui ont été données ci-dessus.

10 Une autre caractéristique des composés de l'invention est qu'ils se présentent sous forme d'une phase cristallographique pure, cette pureté pouvant être mise en évidence par les spectres de diffraction X des composés.

Dans le cas particulier du thiogallate de strontium, cette phase cristallographique est une phase cubique.

Le procédé de préparation des composés de l'invention va maintenant être décrit.

15 La première étape du procédé consiste à former une solution ou une suspension comprenant des sels des éléments A et B et éventuellement du dopant.

On utilise habituellement des sels inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures ou encore les hydroxydes. On peut éventuellement utiliser des sels organiques mais il est préférable dans ce cas d'employer des sels présentant peu
20 d'atomes de carbone, comme des carbonates ou des acétates.

Les sels sont mis dans un milieu liquide, de préférence l'eau, pour former une solution ou une suspension.

L'étape suivante consiste à sécher la solution ou la suspension préalablement préparée. Ce séchage se fait par atomisation.

25 On entend par séchage par atomisation un séchage par pulvérisation du mélange dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le
30 présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions George Godwin - London).

On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type mis au point par la Demanderesse et décrit notamment dans les demandes de brevet français n° 2 257
35 326, 2 419 754 et 2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants (gaz chauds) sont animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent dans un puits-tourbillon. Le mélange à sécher est injecté suivant une trajectoire confondue avec l'axe de symétrie des trajectoires hélicoïdales desdits gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de

mouvement des gaz au mélange à traiter. Les gaz assurent ainsi en fait une double fonction : d'une part la pulvérisation, c'est à dire la transformation en fines gouttelettes, du mélange initial, et d'autre part le séchage des gouttelettes obtenues. Par ailleurs, le temps de séjour extrêmement faible (généralement inférieur à 1/10 de seconde environ) des particules dans le réacteur présente pour avantage, entre autres, de limiter d'éventuels risques de surchauffe par suite d'un contact trop long avec les gaz chauds.

En ce qui concerne le réacteur flash mentionné plus haut, on pourra notamment se référer à la figure 1 de la demande de brevet français 2 431 321.

Celui-ci est constitué d'une chambre de combustion et d'une chambre de contact composée d'un bîcône ou d'un cône tronqué dont la partie supérieure diverge. La chambre de combustion débouche dans la chambre de contact par un passage réduit.

La partie supérieure de la chambre de combustion est munie d'une ouverture permettant l'introduction de la phase combustible.

D'autre part la chambre de combustion comprend un cylindre interne coaxial, définissant ainsi à l'intérieur de celle-ci une zone centrale et une zone périphérique annulaire, présentant des perforations se situant pour la plupart vers la partie supérieure de l'appareil. La chambre comprend au minimum six perforations distribuées sur au moins un cercle, mais de préférence sur plusieurs cercles espacés axialement. La surface totale des perforations localisées dans la partie inférieure de la chambre peut être très faible, de l'ordre de 1/10 à 1/100 de la surface totale des perforations dudit cylindre interne coaxial.

Les perforations sont habituellement circulaires et présentent une épaisseur très faible. De préférence, le rapport du diamètre de celles-ci à l'épaisseur de la paroi est d'au moins 5, l'épaisseur minimale de la paroi étant seulement limitée par les impératifs mécaniques.

Enfin, un tuyau coudé débouche dans le passage réduit, dont l'extrémité s'ouvre dans l'axe de la zone centrale.

La phase gazeuse animée d'un mouvement hélicoïdal (par la suite appelée phase hélicoïdale) est composée d'un gaz, généralement de l'air, introduit dans un orifice pratiqué dans la zone annulaire, de préférence cet orifice est situé dans la partie inférieure de ladite zone.

Afin d'obtenir une phase hélicoïdale au niveau du passage réduit, la phase gazeuse est de préférence introduite à basse pression dans l'orifice précité, c'est-à-dire à une pression inférieure à 1 bar et plus particulièrement à une pression comprise entre 0,2 et 0,5 bar au-dessus de la pression existant dans la chambre de contact. La vitesse de cette phase hélicoïdale est généralement comprise entre 10 et 100 m/s et de préférence entre 30 et 60 m/s.

Par ailleurs, une phase combustible qui peut être notamment du méthane, est injectée axialement par l'ouverture précitée dans la zone centrale à une vitesse d'environ 100 à 150 m/s.

5 La phase combustible est enflammée par tout moyen connu, dans la région où le combustible et la phase hélicoïdale sont en contact.

Par la suite, le passage imposé des gaz dans le passage réduit se fait suivant un ensemble de trajectoires confondues avec des familles de génératrices d'un hyperboloïde. Ces génératrices reposent sur une famille de cercles, d'anneaux de petite taille localisés près et au-dessous du passage réduit, avant de diverger dans toutes les directions.

10 On introduit ensuite le mélange à traiter sous forme de liquide par le tuyau précité. Le liquide est alors fractionné en une multitude de gouttes, chacune d'elle étant transportée par un volume de gaz et soumise à un mouvement créant un effet centrifuge. Habituellement, le débit du liquide est compris entre 0,03 et 10 m/s..

15 Le rapport entre la quantité de mouvement propre de la phase hélicoïdale et celle du mélange liquide doit être élevé. En particulier il est d'au moins 100 et de préférence compris entre 1000 et 10000. Les quantités de mouvement au niveau du passage réduit sont calculées en fonction des débits d'entrée du gaz et du mélange à traiter, ainsi que de la section dudit passage. Une augmentation des débits entraîne un grossissement de la taille des gouttes.

20 Dans ces conditions, le mouvement propre des gaz est imposé dans sa direction et son intensité aux gouttes du mélange à traiter, séparées les unes des autres dans la zone de convergence des deux courants. La vitesse du mélange liquide est de plus réduite au minimum nécessaire pour obtenir un flot continu.

25 L'atomisation se fait généralement avec une température de sortie du solide comprise entre 90 et 150°C.

La dernière étape du procédé consiste à sulfurer le produit obtenu à l'issue du séchage.

30 Cette sulfuration est effectuée en faisant réagir le produit obtenu à l'étape précédente avec du sulfure de carbone, du sulfure d'hydrogène ou avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone. La réaction de sulfuration est conduite à une température comprise entre 600°C et 1000°C, de préférence vers 800°C.

35 Dans le cas d'un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone, les proportions respectives de CS₂ et de H₂S peuvent varier dans de larges proportions. Habituellement, le débit de gaz sulfurant (CS₂, H₂S ou CS₂ et H₂S) est choisi de telle sorte que la quantité de CS₂ ou H₂S injectée dans le système pendant la réaction, c'est à dire entre le début de la montée en température (début du cycle thermique) et la fin du palier haute température soit suffisante pour transformer la totalité du précurseur en

sulfure. Généralement, un rapport molaire ([gaz sulfurant] / [A] + [B]) supérieur à 4 permet de répondre à cette exigence.

Le gaz sulfurant peut être mis en oeuvre avec un gaz inerte comme l'argon ou l'azote.

- 5 La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du sulfure désiré.

A l'issue du chauffage, on récupère le sulfure formé.

- Des variantes additionnelles du composé selon l'invention vont maintenant être décrites. Dans le cas de ces variantes, toutes les caractéristiques déjà décrites du
10 composé s'appliquent aussi.

Selon une première de ces variantes, le composé se présente sous la forme d'une poudre dont les particules comprennent une couche à base d'au moins un oxyde transparent.

- Cette couche enrobe les particules, elle peut ne pas être parfaitement continue ou
15 homogène. Toutefois, de préférence, les particules constituant le composé selon cette variante comprennent une couche de revêtement d'oxyde transparent, uniforme et d'épaisseur contrôlée .

- Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur la particule sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les
20 rayons lumineux dans le domaine du visible. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente description concernant cette variante, doit être entendu comme couvrant également des oxydes du type hydraté.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

- 25 A titre d'exemple de tels oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de titane, le silicate de zirconium $ZrSiO_4$ (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon une variante préférée, la couche enrobante est à base de silice. De manière encore plus avantageuse, cette couche est essentiellement, et de préférence uniquement,
30 constituée de silice.

- Le procédé de préparation d'un composé à oxyde transparent selon cette variante consiste essentiellement à mettre en contact le composé initial avec un précurseur de l'oxyde transparent précité et à précipiter l'oxyde transparent. On entend par composé initial, le composé tel qu'obtenu à la suite du procédé de préparation et de sulfuration
35 décrit plus haut et après désagglomération éventuelle.

Des exemples de procédés vont être donnés ci-dessous pour les différents types d'oxydes transparents.

Dans le cas de la silice on peut mentionner la préparation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du composé qui est alors mis en suspension, et éventuellement d'une base, d'un fluorure alcalin ou d'un fluorure d'ammonium qui peut jouer le rôle de catalyseur de la condensation du silicate. On introduit ensuite l'alkyl-silicate. On peut encore effectuer une préparation par réaction du composé, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

Dans le cas d'une couche à base d'alumine, on peut faire réagir le composé, un aluminate et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en faisant réagir le composé, un sel d'aluminium et une base.

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension hydroalcoolique du composé un sel de titane d'une part tel que TiCl_4 , TiOCl_2 ou TiOSO_4 , et une base d'autre part. On peut aussi opérer par exemple par hydrolyse d'un titanate d'alkyle ou précipitation d'un sol de titane.

Enfin, dans le cas d'une couche à base d'oxyde de zirconium, il est possible de procéder par cohydrolyse ou coprécipitation d'une suspension du composé en présence d'un composé organométallique du zirconium, par exemple un alcoxyde de zirconium comme l'isopropoxyde de zirconium.

Selon une autre variante, le composé de l'invention se présente sous la forme d'une poudre dont les particules comprennent un composé du zinc déposé à leur surface. Ce composé du zinc peut avoir été obtenu par réaction d'un précurseur du zinc avec de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium. La forme sous laquelle se présente ce composé du zinc dans le produit de l'invention n'est pas connue précisément. Dans certains cas toutefois, on peut penser que le zinc est présent sous la forme d'un complexe zinc-ammoniaque de formule $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{A})_y$ dans laquelle A représente un anion comme OH^- , Cl^- , l'anion acétate ou encore un mélange d'anions, x étant au plus égal à 4 et y égal à 2.

Le composé contenant du zinc peut être obtenu en mettant en présence le composé initial avec un précurseur du zinc et de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium. Cette mise en présence permet de faire précipiter le composé du zinc sur les particules constituant le composé initial.

Le précurseur du zinc peut être un oxyde ou un hydroxyde de zinc que l'on utilise en suspension. Ce précurseur peut être aussi un sel de zinc, de préférence un sel soluble. Ce peut être un sel d'acide inorganique comme un chlorure, ou encore un sel d'acide organique comme un acétate.

Bien entendu, l'invention concerne aussi la combinaison des variantes qui viennent d'être décrites. Ainsi, on peut envisager un composé dont les particules comprennent une couche d'oxyde avec en outre du zinc. En particulier, le zinc peut être inclus dans la couche d'oxyde ou situé à la surface de celle-ci.

- 5 Différents procédés peuvent être envisagées pour la préparation des composés dont les particules comprennent du zinc avec une couche d'oxyde.

 Dans un premier cas, on met en contact le composé initial, un précurseur du zinc, de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium et un précurseur de l'oxyde transparent, puis on dépose le composé de zinc sur la composition initiale et on précipite l'oxyde transparent sur le composé initial.

10 Dans un autre cas, dans une première étape, on met en contact le composé initial et un précurseur de l'oxyde transparent et on précipite l'oxyde transparent sur ledit composé initial puis, dans une deuxième étape, on met en contact le composé ainsi obtenu avec un précurseur du zinc, de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium et on y dépose le composé de zinc.

15 Selon un autre procédé, la mise en contact entre la composé, le précurseur du zinc, l'ammoniaque et/ou le sel d'ammonium et, le cas échéant, le précurseur de l'oxyde transparent, se fait en présence d'un alcool. L'alcool utilisé est généralement choisi parmi les alcools aliphatiques tel que par exemple le butanol ou l'éthanol. L'alcool peut, en particulier, être apporté avec le précurseur du zinc sous forme d'une solution alcoolique de zinc.

20 Selon encore un autre type de procédé, on met en contact le composé, le précurseur du zinc, l'ammoniaque et/ou le sel d'ammonium et, le cas échéant, le précurseur de l'oxyde transparent, en présence d'un dispersant. Ce dispersant a pour but d'éviter l'agglomération des particules du composé lors de leur mise en suspension pour les traitements décrits ci-dessus. Il permet aussi de travailler dans des milieux plus concentrés. Il favorise aussi la formation d'une couche homogène d'oxyde transparent sur l'ensemble des particules.

25 Ce dispersant peut être choisi dans le groupe des dispersants par effet stérique et notamment des polymères hydrosolubles ou organosolubles non ioniques. On peut citer comme dispersant la cellulose et ses dérivés, les polyacrylamides, les oxydes de polyéthylène, les polyéthylène glycols, les polyoxypropylène glycols polyoxyéthylénés, les polyacrylates, les alkyl phénols polyoxyéthylénés, les alcools à longues chaînes polyoxyéthylénés, les polyvinylalcools, les alkanolamides, les dispersants du type

30 polyvinylpyrrolidone, les composés à base de gomme xanthane.

 En outre, on peut noter qu'il peut être intéressant de traiter par ultrasons la suspension obtenue à partir du mélange des réactifs.

Enfin, le produit obtenu à la fin des opérations décrites ci-dessus peut être lavé à l'eau ou à l'alcool. Il peut être aussi séché à l'air ou encore sous vide.

On notera que pour les variantes additionnelles qui viennent d'être décrites, c'est à dire pour les composés dont les particules comprennent un oxyde transparent et/ou un composé du zinc à leur surface, que les teneurs résiduelles en oxygène données plus haut s'appliquent toujours, non pas au composé global (particules + oxyde transparent et/ou composé du zinc) mais au composé initial, c'est à dire les particules sans oxyde transparent ni composé du zinc.

De par leurs propriétés, les composés décrits plus haut ou tels qu'obtenus par les procédés qui viennent d'être étudiés, peuvent être utilisés comme luminophores, notamment en cathodoluminescence, c'est à dire dans des applications mettant en oeuvre des excitations du type électronique.

Ils peuvent ainsi être utilisés dans la fabrication de tout dispositif fonctionnant sous ce principe comme les écrans plats FED ou VFD, les écrans à projection, les écrans de télévision. La mise en oeuvre des composés de l'invention dans ce type de dispositifs se fait selon des techniques bien connus, par exemple par dépôt sur les écrans par sédimentation, sérigraphie ou électrophorèse.

L'invention s'applique enfin aux dispositifs précités mettant en oeuvre la cathodoluminescence et comprenant un composé selon l'invention.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, la granulométrie a été déterminée selon la technique précitée. On précise en plus que la mesure a été effectuée sur une dispersion du produit dans une solution aqueuse à 0,05% en poids d'hexamétaphosphate de sodium et qui a préalablement subi un passage à la sonde à ultra-sons (sonde avec embout de 13mm de diamètre, 20KHz, 120W) pendant 3 minutes. Les coordonnées chromatiques sont données dans le système tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12, (1983). La teneur en oxygène est déterminée par analyse avec un appareil Leco®.

30

EXEMPLE 1 : Synthèse de $(\text{Sr}_{0,98}\text{Ce}_{0,01}\text{Na}_{0,01})\text{Ga}_2\text{S}_4$

Un mélange de nitrates de cérium III, de gallium, de strontium et de sodium dans les proportions correspondantes à celles du composé recherché est atomisé sur un appareil Büchi®, la température d'entrée étant de 210°C alors que la température de sortie est de 110°C. La présence de sodium dans le matériau permet de compenser l'excès de charge dû au cérium venant en substitution d'une fraction du strontium.

10g de la poudre obtenue sont placés dans une nacelle en carbone vitreux (épaisseur de lit de 1 cm) qui est ensuite introduite dans le four étanche de sulfuration.

Le mélange gazeux réactionnel est constitué d'argon (50% en volume), de CS_2 (30%) et d' H_2S (20%). Le débit du mélange gazeux est de 10l/h.

Le cycle thermique est le suivant : montée à $8^\circ\text{C}/\text{min}$ de l'ambiante jusqu'à 800°C puis palier de 30 minutes à 800°C sous mélange $\text{H}_2\text{S} / \text{CS}_2$, puis descente à $8^\circ\text{C}/\text{min}$ sous argon jusqu'à la température de 60°C à partir de laquelle le four peut être ouvert et le produit recueilli.

Le produit se présente sous la forme d'une poudre phasiquement pure de structure cristallographique cubique. La taille moyenne des particules est de $4\mu\text{m}$. L'indice de dispersion est de 0,6. La teneur en oxygène du produit est de 1,1%.

Le thiogallate de strontium dopé cérium et sodium présente une luminescence intense dans le bleu lorsqu'il est placé sous excitation UV (254 nm) ou sous excitation électronique.

EXEMPLE 2 : Synthèse de $(\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{Ga}_2\text{S}_4$

Le même protocole expérimental est suivi pour la synthèse de ce composé. Le milieu très réducteur permet d'inclure directement l'euporium au degré d'oxydation deux sur le site du strontium.

Le produit se présente sous la forme d'une poudre phasiquement pure de structure cristallographique cubique dont le spectre RX est donné dans la figure 1. La taille moyenne des particules est de $3,3\mu\text{m}$. L'indice de dispersion est de 0,66. La teneur en oxygène du produit est de 1,1%.

Le thiogallate de strontium dopé europium luminesce dans le vert lorsqu'il est placé sous excitation UV (254 nm) ou sous excitation électronique.

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne l'application en luminescence basse tension de composés des exemples 1 et 2. Les produits ont été déposés par sérigraphie sur un substrat transparent avec un taux de charge de $1\text{mg}/\text{cm}^2$. On a étudié le rendement du thiogallate dopé cérium de l'exemple 1 sous excitation électronique basse tension ($V = 400\text{ V}$) en fonction de la densité de courant. Dans la gamme de densité de courant étudiée ($100\text{--}600\mu\text{A}/\text{mm}^2$), on n'observe aucune variation de la réponse du luminophore qui est égale à $1,0\text{ lm}/\text{W}$. Il s'agit d'un rendement élevé compte tenu du faible taux de charge des produits sur le substrat. Les coordonnées colorimétriques sont adaptées à la réalisation d'un luminophore bleu : $x = 0,124$ et $y = 0,131$.

Dans les mêmes conditions d'excitation, le rendement lumineux du produit de l'exemple 2 dopé à l'euporium est de $6\text{ lm}/\text{W}$ et l'émission verte se caractérise par les coordonnées colorimétriques suivantes : $x = 0,25$ et $y = 0,71$.

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne la préparation d'un composé selon l'invention comprenant une couche d'oxyde de zinc et de silice. On utilise comme composé initial le thiogallate de strontium dopé à 5% d'euprium de l'exemple 2.

5 Le traitement pour le dépôt de la couche d'oxydes est le suivant.

La polyvinylpyrrolidone (PVP) est dissoute dans l'éthanol.

A cette solution est ajouté le thiogallate de strontium. La suspension obtenue est dispersée à l'aide d'ultrasons et on ajoute ensuite la solution d'ammoniaque, puis le précurseur du zinc. Le silicate d'éthyle est introduit de façon continue pendant deux heures. Après la fin d'introduction du silicate d'éthyle, on effectue un mûrissement de
10 deux heures. Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'éthanol par filtration puis séchées à 50°C pendant douze heures.

Les réactifs ont été utilisés dans les proportions suivantes :

	g/kg
SrGa ₂ S ₄	200
Ethanol (95%)	643
Ammoniaque (32%)	100
Oxyde de zinc	20
Silicate d'éthyle	32
PVP K10 (Société Aldrich) Mw=10000	5

15

On obtient un produit encapsulé par une couche mixte silice/zinc.

EXEMPLE 5

Cet exemple concerne la préparation d'un composé selon l'invention comprenant
20 une couche de silice. On part du même composé initiale que dans l'exemple 4 et on procède de la même manière mais sans utiliser un précurseur du zinc.

On utilise les réactifs dans les proportions suivantes :

	g/kg
SrGa ₂ S ₄	200
Ethanol (95%)	663
Ammoniaque (32%)	100
Silicate d'éthyle	32
PVP K10 (Société Aldrich) Mw=10000	5

25

On obtient un produit encapsulé par une couche de silice.

REVENDICATIONS

- 1- Composé de formule AB_2S_4 dans laquelle A représente un ou plusieurs alcalino-terreux, B au moins un élément pris dans le groupe comprenant l'aluminium, le gallium ou l'indium, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une poudre de teneur résiduelle en oxygène d'au plus 1,5%, plus particulièrement d'au plus 1%.
- 2- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une poudre constituée de particules entières ou non broyées, de taille moyenne d'au plus 10 μ m.
- 3- Composé de formule AB_2S_4 dans laquelle A représente un ou plusieurs alcalino-terreux, B au moins un élément pris dans le groupe comprenant l'aluminium, le gallium ou l'indium, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une poudre constituée de particules entières ou non broyées, de taille moyenne d'au plus 10 μ m.
- 4- Composé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il présente une teneur résiduelle en oxygène d'au plus 1,5%, plus particulièrement d'au plus 1%.
- 5- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un dopant lui conférant des propriétés de luminescence.
- 6- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules constituant la poudre ont une taille moyenne d'au plus 5 μ m.
- 7- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules constituant la poudre ont une forme sensiblement sphérique.
- 8- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules constituant la poudre présentent un indice de dispersion σ/m d'au plus 0,7.
- 9- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une phase cristallographique pure.
- 10- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que B est le gallium.

11- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que A est le strontium.

5 12- Composé selon les revendications 10 et 11, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une phase cristallographique pure cubique.

10 13- Composé selon l'une des revendications 5 à 11, caractérisé en ce que le dopant est choisi parmi le manganèse divalent, les terres rares divalentes et le groupe comprenant les terres rares trivalentes en combinaison avec un alcalin, le dopant pouvant être plus particulièrement l'euporium II, l'ytterbium en combinaison avec un alcalin.

15 14- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une poudre dont les particules comprennent une couche à base d'au moins un oxyde transparent.

15- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une poudre dont les particules comprennent un composé du zinc déposé à leur surface.

20 16- Composé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le composé du zinc a été obtenu par réaction d'un précurseur du zinc avec de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium.

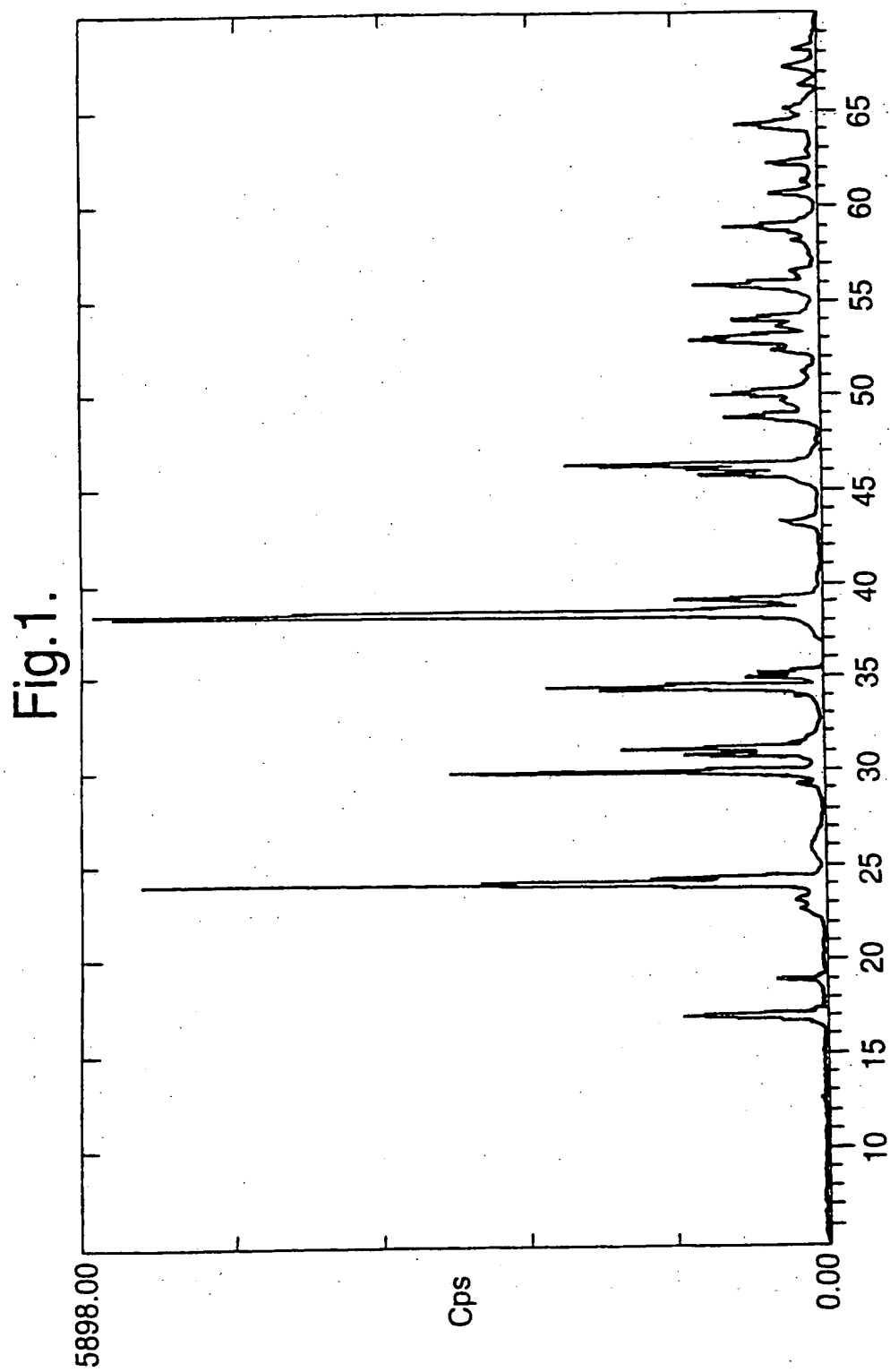
25 17- Procédé de préparation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on forme une solution ou une suspension comprenant des sels des éléments A et B et éventuellement du dopant;
- on sèche par atomisation la solution ou la suspension;
- on fait réagir le produit obtenu à l'étape précédente avec du sulfure de carbone, du sulfure d'hydrogène ou avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.

30 18- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction avec le mélange gazeux précité à une température comprise entre 600 et 1000°C.

35 19- Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'on utilise comme sels des nitrates.

- 20- Utilisation comme luminophore, notamment en cathodoluminescence, d'un composé selon l'une des revendications 1 à 16.
- 21- Dispositif mettant oeuvre la cathodoluminescence, caractérisé en ce qu'il comprend
- 5 un composé selon l'une des revendications 1 à 16.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01G15/00 C01F7/68 C01G1/12 C09K11/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01G C01F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 154 533 A (EASTMAN KODAK CO) 11 May 1973 see the whole document ---	1, 17-19
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 2, 14 July 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 18230c, IVANOV: "alkaline earth metal thiogallates" page 694; XP002034015 see abstract & ZH. NEORG. KHIM., vol. 25, no. 4, 1980, pages 926-930, ---	1, 12
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 1998

Date of mailing of the international search report

24/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01935

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T.E. PETERS: "luminescence and structural properties of thiogallate phosphors" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 119, February 1972, pages 230-236, XP002034014 -----	1,5, 10-13, 20,21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 001, 31 January 1996 & JP 07 242869 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD; OTHERS: 01), 19 September 1995, see abstract -----	1,5,10, 11,13,20

Information on patent family members

PCT/FR 97/01935

FR 2154533	A	11-05-73	GB 1397770	A	18-06-75
			US 3773909	A	20-11-73

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem...de Internationale No

PCT/FR 97/01935

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C01G15/00 C01F7/68 C01G1/12 C09K11/84

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01G C01F C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 154 533 A (EASTMAN KODAK CO) 11 mai 1973 voir le document en entier	1, 17-19
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 2, 14 juillet 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 18230c, IVANOV: "alkaline earth metal thiogallates" page 694; XP002034015 voir abrégé & ZH. NEORG. KHIM., vol. 25, no. 4, 1980, pages 926-930,	1, 12



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/02/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 97/01935

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	T.E. PETERS: "luminescence and structural properties of thiogallate phosphors" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 119, février 1972, pages 230-236, XP002034014 ---	1,5, 10-13, 20,21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 001, 31 janvier 1996 & JP 07 242869 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD; OTHERS: 01), 19 septembre 1995, voir abrégé -----	1,5,10, 11,13,20

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 97/01935

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe I) (juillet 1992)